

⑫ 公開特許公報(A) 平1-168758

⑬ Int.Cl.⁴C 08 L 77/00
C 08 K 7/04

識別記号

K L C

庁内整理番号

7224-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)7月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-327265

⑰ 出 願 昭62(1987)12月25日

⑱ 発 明 者 池 尻 文 利 山口県岩国市山手町2丁目63番23号
⑱ 発 明 者 田 口 透 山口県岩国市室の木町1丁目2番6号
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (A) テレフタル酸成分及び／又はテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分から成るジカルボン酸成分単位(a)と、脂肪族ジアミン及び／又は脂環族ジアミンから成るジアミン成分単位(b)との重縮合物であるポリアミド、

(B) 該ポリアミド100重量部当たり5乃至40重量部のチタン酸カリウム繊維、及び、

(C) 該ポリアミド100重量部当たり20乃至100重量部のガラス繊維及び炭素繊維から成る群より選ばれた少なくとも一種の繊維、から成るポリアミド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、強度等の機械的特性、耐寒性及び摺動特性に優れたポリアミド樹脂組成物に関する。

(従来技術及びその問題点)

6ナイロン、66ナイロン等のポリアミドは、機械的強度、剛性、耐熱性、耐油性等に優れており、その特性を活かしてエンジニアリングプラスチックとして、一部機械部品、電気器具部品、自動車部品等への応用が図られている。

また耐熱性及び剛性を改良したものとして、上記ポリアミドにカーボン繊維、ガラス繊維及び繊維状チタン酸カリウムを配合して成る樹脂組成物も知られている(特開昭60-206861号)。

然しながら、従来公知のこのポリアミド樹脂組成物は、光学製品や家電製品のパーツとしては比較的良好な耐熱性を有するものの、軸受、ギア等の摺動材としての用途に対しては、耐熱性及び摺動特性の面で未だ不満足なものである。

従って本発明の目的は、摺動材としての用途に関しても満足し得る様な特性を有するポリアミド樹脂組成物を提供することにある。

(発明の構成)

本発明のポリアミド樹脂組成物は、

(A) テレフタル酸成分及び／又はテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分から成るジカルボン酸成分単位(a)と、脂肪族ジアミン及び／又は脂環族ジアミンから成るジアミン成分(b)との重合物であるポリアミド、

(B) 該ポリアミド100重量部当たり5乃至40重量部のチタン酸カリウム繊維、及び

(C) 該ポリアミド100重量部当たり20乃至100重量部のガラス繊維及び炭素繊維から成る群より選ばれた少なくとも一種の繊維、から成る。

(作 用)

即ち本発明のポリアミド樹脂組成物は、芳香族ポリアミド(成分(a))、チタン酸カリウム繊維(成分(b))及びガラス繊維乃至は炭素繊維(成分(c))との組み合わせから成っている。

成分(a)の芳香族ポリアミドは、高い融点(一般的に言って300乃至340℃)及び高ガラス転位点(一般的に言って100乃至150℃)を有しており、樹脂組成物に優れた耐熱性を付与す

とから成る。

上記ジカルボン酸成分単位(a)の組成は、テレフタル酸成分単位単独であってもよいが、テレフタル酸成分単位と、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位との混合物であってもよく更に、テレフタル酸以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位単独であってもよい。このようなテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位としては、具体的には、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の成分単位を例示することができる。これらのなかではイソフタル酸成分単位又はナフタレンジカルボン酸成分単位、特に、イソフタル酸成分単位が好ましく用いられる。

本発明においてとくにテレフタル酸を主成分とする芳香族ジカルボン酸を用いる場合には、上記ジカルボン酸成分単位(a)のうち、テレフタル酸は60～100モル%を占め、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸は0～40モル%の範囲であることが好ましい。ジカルボン酸成

るものであり、引張強度や曲げ強度等の機械的特性並びに耐摩耗性、表面平滑性、摩擦係数等の摺動特性にも優れている。

成分(b)及び成分(c)の繊維は、上記ポリアミドの機械的特性や摺動特性を更に向上させるものであり、特に焼付荷重等の特性を顕著に向上せしめるものである。

かくして本発明によれば、特に摺動材としての用途に特に有用なポリアミド樹脂組成物が得られる。

(発明の好適な態様)

(A) ポリアミド

本発明のポリアミド樹脂組成物中のポリアミドは、

(a) テレフタル酸成分及び／又はテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分から成るジカルボン酸成分、及び、

(b) 脂肪族ジアミン及び／又は脂環族ジアミンから成るジアミン成分単位、

分単位(a)のうち、テレフタル酸が60モル%よりも少なく、且つ、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位が40モル%よりも多いときは、かかるポリアミドを含む組成物から得られる成形物が耐熱老化性や熱変形温度を含む耐熱特性、引張強度、曲げ強度、耐摩耗性等の機械的特性、耐薬品性、耐水性等の化学的物理的特性の面で不利な面もある。しかし、用途によっては、求められる特性が緩やかな場合もあり、その場合にはテレフタル酸を60モル%未満の量としてもよく、極端な場合テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位のみからなってもよい。

但し、本発明においては、上記ジカルボン酸成分単位(a)は、テレフタル酸成分単位及び／又はテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位と共に、少量、例えば、10モル%程度のアジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸成分単位を含むことは何ら差支えない。

本発明によるポリアミド組成物において、脂肪族ジアミン成分単位は、炭素数4～25とくに6～18の直鎖状の分岐鎖状アルキレンジアミン成分単位である。かかるアルキレンジアミン成分単位の具体例として、例えば1,4-ジアミノ-1,1-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,1-エチルブタン、1,4-ジアミノ-1,2-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,3-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-1,4-ジメチルブタン、1,4-ジアミノ-2,3-ジメチルブタン、1,2-ジアミノ-1-ブチルエタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-3,3-ジメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,2-ジメチルヘキサン、1,8-ジアミノノナン、1,6-ジアミノ-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジアミノ-2,4,4-トリメチルヘキサン、1,7-ジアミノ-2,3-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,4-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、1,7-ジアミノ-2,2-ジメチ

を含むジアミンであり、具体的には、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ビペラジン、2,5-ジメチルビペラジン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、 α 、 α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-p-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 α 、 α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,4-シクロヘキサン、 α 、 α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,4-シクロヘキサンなどを例示することができる。

このような脂環族ジアミンは、ジカルボン酸成分単位(a)が主としてテレフタル酸以外の芳香族

ルヘプタン、1,10-ジアミノデカン、1,8-ジアミノ-1,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-1,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-2,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,4-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,5-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-2,2-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-3,3-ジメチルオクタン、1,8-ジアミノ-4,4-ジメチルオクタン、1,6-ジアミノ-2,4-ジエチルヘキサン、1,8-ジアミノ-5-メチルノナン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン等の成分単位を例示することができる。このような脂肪族ジアミンは、主としてジカルボン酸成分単位(a)がテレフタル酸を主成分とする際に積極的に利用される。

これらのなかでは、特に、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の成分単位又はこれらの混合成分単位が好ましく用いられる。

脂環族ジアミン成分単位は、炭素数が6～25であり、かつ、少なくとも1個脂環族炭化水素環

系ジカルボン酸を主成分とする際に積極的に利用される。

これらの脂環族ジアミン成分のうちでは、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンが好ましく、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(4-アミノメチル)シクロヘキサンが好ましい。

本発明によるポリアミド組成物においては、前述したジカルボン酸成分単位(a)の組成は、好ましくは、上記ジアミンの炭素数に応じて選ばれる。このようにジアミンの炭素数に応じて、ジカルボン酸成分単位(a)の組成物を選択するとき、特に、得られるポリアミド組成物が成形性にすぐれられと共に、耐熱老化性や熱変形温度等の耐熱特性及び曲げ強度、耐摩耗性等の機械的特性にすぐれる成形物を与えるからである。

即ち、ジカルボン酸成分(a)としてテレフタル

酸を主成分として用い、ジアミン成分 (b) として脂肪族アルキレンジアミンを用いる場合について
 いえば、上記脂肪族アルキレンジアミンの炭素数が例えば6である場合は、ジカルボン酸成分単位 (a) の組成は、好ましくはテレフタル酸成分単位が50~85モル%の範囲、及びテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が15~40モル%の範囲にある。脂肪族アルキレンジアミンの炭素数が例えば8であるときは、ジカルボン酸成分単位 (a) の組成は、好ましくはテレフタル酸成分単位が65~100モル%の範囲、及びテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が0~35モル%の範囲にある。また、脂肪族アルキレンジアミン成分単位が炭素数が例えば10~18であるときは、ジカルボン酸成分単位 (a) の組成は、好ましくはテレフタル酸成分単位が75~100モル%の範囲、及びテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が0~25モル%の範囲にある。

また、本発明によるポリアミド組成物におい

ともできる。更に、前者の方法によって得たポリアミドのオリゴマーを固相重合法によって重縮合させることによって得ることができる。

更に、本発明によるポリアミド組成物においては、ポリアミド (A) は、上記濃硫酸可溶性ポリアミドのみならず、この濃硫酸可溶性ポリアミドと同じ範囲の組成を有するが、50℃の濃硫酸に不溶性のポリアミドを含有していてもよい。ここに、50℃の濃硫酸に不溶性のポリアミドとは、ポリアミドを粉砕し、32メッシュ通過のポリアミドの1重量%濃度の濃硫酸溶液を50℃で10時間加熱攪拌した後、50℃の温度にて2Gのガラスフィルターにて濾過し可溶部分を除去したポリアミドをいう。

このような濃硫酸可溶性ポリアミドは、特に限定されるものではないが、360℃及び荷重2.15kgにおける溶融粘度 (MFR) が、通常、20g/10分以下、好ましくは、5g/10分以下、特に好ましくは、0.1g/10分以下である。

このような濃硫酸可溶性ポリアミドは、上記濃

て、前述したポリアミド (A) は、50℃の温度の濃硫酸に可溶性であって、且つ、30℃の温度の濃硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5dl/g以上であることが好ましい。好ましくは、 $[\eta]$ は0.6dl/g以上、特に好ましくは、0.7~3.0dl/gの範囲である。

このような濃硫酸可溶性ポリアミドは、既に従来より知られている方法によって得ることができる。例えば、Polymer Review, 10, Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods (P.W.Morgan 著、Interscience Publishers (1965)) や、Makromol.Chem., 47, 93-113 (1961) に記載されているように、前述したポリアミド構成成分単位である芳香族ジカルボン酸のジ酸ハライドとジアミンとを溶液法にて重縮合させることによって得ることができる。また、界面重合法によっても得ることができる。別の方法として、前記芳香族ジカルボン酸とジアミン又はそのナイロン塩とを水等の溶剤の存在下に又は不存在下に、熔融法によって重縮合させることによって得るこ

硫酸可溶性ポリアミドの製造の際に副生させることができる。また、その反応条件を選択することによって、意図的にその生成量を高めることができる。従って、このような場合には、濃硫酸可溶性ポリアミドと濃硫酸不溶性ポリアミドとの混合物を得ることができる。更に、必要ならば、濃硫酸可溶性ポリアミド又はこれと濃硫酸不溶性ポリアミドとの混合物を更に架橋高分子量化させることによって、すべて濃硫酸不溶性とすることもできる。

従って、何ら制限されるものではないが、濃硫酸不溶性ポリアミド又は濃硫酸可溶性ポリアミドと濃硫酸不溶性ポリアミドとの混合物を製造する方法として、例えば、上記濃硫酸可溶性ポリアミドを更に固相重合する方法、熔融重縮合による濃硫酸可溶性ポリアミドを製造する際に、重縮合温度をより高温、例えば、最終的に約340℃以上とする方法、ジアミンと芳香族ジカルボン酸の仕込みモル比を1.03以上として、これらを重縮合させる方法、ジアミン及び芳香族ジカルボン酸と共

に、3官能以上のポリアミンやポリカルボン酸を併用して、これを重縮合させる方法等を例示することができる。

(B) チタン酸カリウム繊維

本発明においては、上記ポリアミド100重量部当たり5乃至40重量部、特に10乃至30重量部の割合でチタン酸カリウム繊維を配合することによって表面平滑性、摩擦係数、耐荷重性等の撓動特性を向上せしめる。

即ち、後述するガラス繊維や炭素繊維の配合のみでは、引張強度等の機械的特性や耐熱性の点では満足すべき樹脂組成物が得られるとしても、前述した撓動特性が低下する傾向にあるが、チタン酸カリウム繊維を配合することによって機械的特性や耐熱性を保持しつつ、満足すべき撓動特性を付与することが可能となる。

このチタン酸カリウム繊維の配合量が上記範囲よりも少ない場合には満足すべき撓動特性が得られず、また多い場合には耐熱性や引張強度等の特性において不満足なものとなり、また樹脂組成物

また本発明においては、ガラス繊維と炭素繊維とを組み合わせで使用することが好適であり、特にガラス繊維と炭素繊維とを重量基準で9:1乃至1:9の割合で併用することが特に望ましい。この様にガラス繊維と炭素繊維とを組み合わせで使用することによって、耐荷重性が飛躍的に向上するという顕著な作用効果が達成される。

例えば後述する実施例から明らかな通り、成分(A)のポリアミドにチタン酸カリウム繊維のみを配合した試料(比較例4)では、松原式リング摩耗試験機で測定した限界PV値が400 kg/cm²、及びチタン酸カリウム繊維とガラス繊維とを配合した試料(実施例1)では500 kg/cm²であるのに対し、チタン酸カリウム繊維に加えてガラス繊維及び炭素繊維(重量比2:1)を配合した試料(実施例3)では、700 kg/cm²と限界PV値が飛躍的に向上していることが理解されよう。

本発明において使用するこのガラス繊維は、熱可塑性樹脂の補強剤として一般に使用されているものであり、繊維径が1乃至20μm、特に5乃

の成形性も低下する。

かかるチタン酸カリウム繊維は、一般式 $K_2O \cdot (TiO_2)_n$ で示される繊維状の結晶であり、通常繊維径が0.1乃至3μm、特に0.2乃至2μm、及び繊維長が5乃至100μm、特に10乃至50μmの範囲にあるものが好適に使用される。

(C) ガラス繊維、炭素繊維

本発明においては更にガラス繊維及び/又は炭素繊維を配合することによって樹脂組成物の引張強度等の機械的特性、耐熱性及び耐荷重性を向上せしめる。これらガラス繊維乃至炭素繊維は、少なくともその合計量がポリアミド樹脂100重量部当たり20乃至100重量部、特に30乃至80重量部の割合で、単独又は組み合わせで使用される。

この配合量が上記範囲よりも少ない場合には、所望の特性の向上効果が得られず、また上記範囲よりも多量に使用した場合には、表面平滑性等の撓動特性が不満足となり、また樹脂組成物の成形性も低下する。

至13μmの範囲にあり、且つ繊維長が1乃至10mm、特に3乃至6mmの範囲にあるものが好適に使用される。

またこのガラス繊維表面を、ビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン系化合物で処理したものも好適に使用される。

本発明に用いる炭素繊維としては、セルロース繊維、ポリアクリロニトリル繊維、リグニン繊維、石油系特殊ピッチなどを原料として焼成して得られた耐炭質、炭素質、黒鉛質、カーボン繊維等の種々の炭素繊維を使用することができ、一般に繊維径が5乃至20μm、及び繊維長0.1乃至20mmの範囲にあるものが好適に使用される。

他の配合剤

本発明のポリアミド組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で前記成分に加えて、耐熱安定剤、耐候安定剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤、

核剤、テフロン、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、カーボンブラック、タルク、クレー、マイカ等の無機化合物等の種々公知の配合剤を添加しておいてもよい。

更に又、他の各種重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体、ポリオレフィンエラストマー、またはこれらの変性重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、弗素樹脂、シリコン樹脂等を配合してもよい。

樹脂組成物の調製

本発明のポリアミド樹脂組成物は、前記(A)乃至(C)の各成分及び必要により配合される各種配合剤とを、それ自体公知の手段、例えばヘンシェルミキサー、V-ブレンダー、リボンブレン

ダー、タンブラーブレンダー等を用いて混合するか、或いは混合後、一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等で熔融混練後、造粒乃至粉碎する等によって調製される。

(発明の効果)

かくして得られた本発明のポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、剛性等の機械的特性、熱変形温度並びに表面平滑性、摩擦係数、耐荷重性等の摺動特性に優れており、軸受、ギア、カム、スラストワッシャー、ピストンリング等の成形品として有利に使用される。

(実施例)

実施例1

ポリアミドとして、

ジカルボン酸成分：テレフタル酸70モル%、
イソフタル酸30モル%

ジアミン成分：1,8-ジアミノヘキサン

極限粘度：1.0dl/g(濃硫酸、30℃)

のものを使用する。

このポリアミドを使用し、下記処方、

ポリアミド	100重量部
チタン酸カリウム繊維 (径1μm、長さ20~50μm)	33 "
ガラス繊維 (径13μm、長さ3mm)	33 "

に従って、これらを混合し、45mmφ二軸ベント付押出機を使用し、330℃で熔融混練ペレット化した。

次に得られたペレットを、330℃に設定した2オンスのスクリーライン型射出成形機を使用して、金型温度120℃で成形し、各測定用の試験片を作成した。これらの試験片を用いて、その表面平滑性を観察するとともに、以下の特性を測定した。測定結果は第1表に示す。

引張強度：ASTM D-638 に準拠した。

熱変形温度：ASTM D-648 に準拠した。

動摩擦係数及び限界PV値：松原式リング摩擦試験機を用い、50cm/secの周速条件で測定した。

実施例2

実施例1において、ガラス繊維の代わりに炭素

繊維(径7μm、長さ3mm)を用いた以外は、実施例1と全く同様にして樹脂組成物のペレットを製造し、同様の評価を行なった。

測定結果は第1表に併せて示す。

実施例3

下記処方、

ポリアミド	100重量部
チタン酸カリウム繊維	16 "
ガラス繊維	32 "
炭素繊維	16 "

とした以外は実施例1と全く同様にして樹脂組成物の評価を行なった。

測定結果は第1表に併せて示す。

比較例1~4

実施例1で用いた各素材を使用し、ポリアミド単独(比較例1)、ポリアミドガラス繊維(比較例2)、ポリアミドと炭素繊維(比較例3)及びポリアミドとチタン酸カリウム繊維(比較例4)について、実施例1と同様に評価を行なった。

測定結果は第1表に併せて示す。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリアミド	100	100	100	100	100	100	100
チタン酸カリウム繊維	33	33	16	—	—	—	66
ガラス繊維	33	—	32	—	66	—	—
炭素繊維	—	33	16	—	—	66	—
引張強度 (kg/cm ²)	1700	1700	1900	1100	1900	2100	1400
熱変形温度 (℃)	280	280	290	140	295	290	250
表面平滑性	○	○	○	○	×	×	○
動摩擦係数	0.40	0.35	0.35	0.30	0.45	0.40	0.48
限界PV値 (kg/cm ²)	500	550	700	150	400	550	400